

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-283205

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl.

C07C 69/96
B01J 23/44
C07C 68/02
// C07B 61/00

(21)Application number : 07-082146

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 07.04.1995

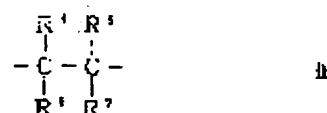
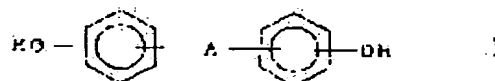
(72)Inventor : YAMAMOTO YOSHIFUMI
SUGIMOTO TSUNEMI
ODAN KYOJI

(54) PRODUCTION OF CARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a carbonate useful as a raw material for polycarbonates, without chlorine loss, in high conversion and selectivity in an industrially advantageous way, in such a manner as to facilitate catalyst separation, by reaction between a chloroformic ester and an organic hydroxy compound in the presence of a specific catalyst.

CONSTITUTION: This carbonate is obtained by reaction between (B) a chloroformic ester and (C) an organic hydroxy compound such as a compound of formula I [A is a single bond, O, S, a group of formula II (R² and R³ are each a 1-8C alkyl, 5-8C chcloalkyl or 7-8C aralkyl), group of formula III (R⁴-R⁷ are each the same as R²), etc.] in the presence of (A) a catalyst, i.e., a metal element belonging to platinum metals or primary transition metal group or its compound (for example, prepared by the following method: a palladium tetramine complex, acetylacetonato complex or high-valence phosphine complex, or tetrachloropalladium acid salt is reduced by hydrogen into the corresponding metal, which is then carried on a carrier such as alumina, silica or active carbon).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283205

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/96		9546-4H	C 0 7 C 69/96	Z
B 0 1 J 23/44			B 0 1 J 23/44	X
C 0 7 C 68/02		9546-4H	C 0 7 C 68/02	B
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-82146	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22) 出願日	平成7年(1995)4月7日	(72) 発明者	山本 祥史 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内
		(72) 発明者	杉本 常実 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内
		(72) 発明者	大段 恭二 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内

(54) 【発明の名称】 カーボネートの製造法

(57) 【要約】

【構成】 本発明は、白金属元素及び第一遷移系列元素から選ばれる元素をその金属及び／又は化合物の形態で存在させて、クロロギ酸エステルと有機ヒドロキシ化合物とを反応させることを特徴とするカーボネートの製造法に関する。

【効果】 本発明により、クロロギ酸エステルと有機ヒドロキシ化合物から塩化ナトリウム等の塩を生成することなく（即ち、塩素を損失することなく）カーボネートを製造することができる。

【特許請求の範囲】

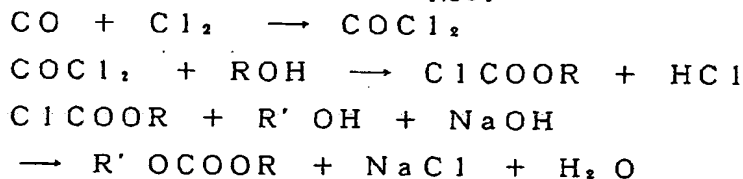
【請求項 1】 白金族元素及び第一遷移系列元素から選ばれる元素をその金属及び／又は化合物の形態で存在させて、クロロギ酸エステルと有機ヒドロキシ化合物とを反応させることを特徴とするカーボネートの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、クロロギ酸エステルと有機ヒドロキシ化合物から触媒存在下でカーボネート（炭酸エステル）、特に非対称のカーボネートを容易に製造する方法に関する。非対称のカーボネート、中でもアリールカーボネートは、芳香族ポリカーボネートやウレタン合成原料として非常に有用な化合物である。

【0002】



（式中、R、R' はアリール基を示す）

【0004】また、ジフェニルカーボネートの製造法として、クロロギ酸フェニルとフェノールとを（1）VB 金属の酸化物、（2）IIA 金属、III B 金属、IVB 金属、VB 金属、ランタノイド金属及びアクチノイド金属のシリケート、（3）酸化タングステン、（4）粘土から選ばれる触媒の存在下で反応させる方法が知られている（USP 5239105 号公報参照）。しかしながら、この方法は触媒の活性及び選択性が十分に高いものではなく工業的には満足できるものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、クロロギ酸エステルと有機ヒドロキシ化合物からカーボネート（炭酸エステル）を製造する方法において、活性及び選択性が高くしかも塩化ナトリウムのような循環・再利用できない塩が生成しないカーボネートの製造法、即ち活性及び選択性が高くしかも塩素を原料のクロロギ酸エステルの製造に再利用できるカーボネートの製造法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、白金族元素及び第一遷移系列元素から選ばれる元素をその金属及び／又は化合物の形態で存在させて、クロロギ酸エステルと有機ヒドロキシ化合物とを反応させることを特徴とするカーボネートの製造法によって達成される。

【0007】以下に本発明を詳しく説明する。クロロギ酸エステルとしては、次式で表される化合物が挙げられる。

【化 2】

*【従来の技術】従来、クロロギ酸エステルと有機ヒドロキシ化合物からカーボネート（炭酸エステル）を製造する反応は、例えば水酸化ナトリウムのような塩基の存在下で行われている（例えば特開昭 63-41529 号公報参照）。しかし、この方法では、反応したクロロギ酸エステルと等モルの循環・再利用できない塩（例えば塩化ナトリウム）が生成し、次式に示されるように原料のクロロギ酸エステルの製造から考慮すれば、もともと使用された塩素の半分以上が塩化ナトリウムの形で失われて塩素の原単位を著しく低下させることになる。また、生成した塩化ナトリウムの処理が煩雑になってくるといった問題もある。

【0003】

*【化 1】



（式中、R' は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1～8 の低級アルキル基、又はシクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数 5～8 のシクロアルキル基、又はベンジル基、フェニルエチル基等の炭素数 7～8 のアラルキル基、及びフェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数 6～14 のアリール基を示す）

【0008】具体的には、例えば（1）クロロギ酸メチル、クロロギ酸エチル、クロロギ酸 n-（又は i-）プロピル、クロロギ酸 n-（又は i-, sec-）ブチル、クロロギ酸 n-（又は i-）ペンチル、クロロギ酸 n-（又は i-）ヘキシル、クロロギ酸 n-（又は i-）ヘプチル、クロロギ酸 n-（又は i-）オクチル等の炭素数 1～8 の低級アルキル基を有するクロロギ酸低級アルキルエステル、（2）クロロギ酸シクロペンチル、クロロギ酸シクロヘキシル、クロロギ酸シクロヘプチル、クロロギ酸シクロオクチル等の炭素数 5～8 のシクロアルキル基を有するクロロギ酸シクロアルキルエステル、（3）クロロギ酸ベンジル、クロロギ酸フェニルエチル等の炭素数 7～8 のアラルキル基を有するクロロギ酸アラルキルエステル、及び（4）クロロギ酸フェニル、クロロギ酸トリル、クロロギ酸キシリル等の炭素数 6～14 のアリール基を有するクロロギ酸アリールエステル（但し、各種異性体を含む）が挙げられる。

【0009】有機ヒドロキシ化合物としては、次式で表される、アリール基（Ar）に直接ヒドロキシ基が結合している芳香族ヒドロキシ化合物が挙げられる。

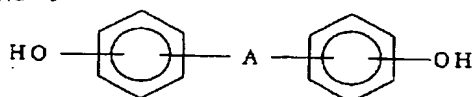
【化3】



【0010】具体的には、例えば(1)フェニル基、(2)トリル基、キシリル基、トリメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基等の炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルフェニル基、及び(3)シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5~8のシクロアルキル基を有するシクロアルキルフェニル基のようなアリール基(Ar)に直接ヒドロキシ基が結合している芳香族ヒドロキシ化合物(但し、各種異性体を含む)が使用されるが、中でも炭素数6~10の芳香族ヒドロキシ化合物が好ましく、特にフェノールが好適に使用される。

【0011】また、次式で表される芳香族ジヒドロキシ化合物も本発明の芳香族ヒドロキシ化合物として好適に使用することができる。

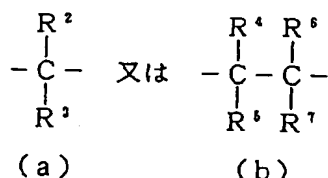
【化4】



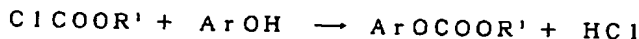
(式中、Aは単なる結合、又は-O-、-S-、-CO-、-CO₂-、-SO-、-SO₂-等の2価の基、又は次式で表されるアルキレン基又は置換アルキレン基を示す)

【0012】

【化5】



*



【0015】白金族元素としては、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム等の元素が挙げられ、第一遷移系列元素としては鉄、コバルト、銅、ニッケル等の元素が好適に挙げられるが、これらの元素の中では白金族元素が好ましく、特にパラジウムが好ましい。

【0016】前記元素はその金属及び/又は化合物の形態で使用される。前記元素の化合物としては、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ハロゲン化物等の無機酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、安息香酸塩等の有機酸塩、テトラアンミン錯体、ヘキサアンミン錯体、アセチルアセトナト錯体、アセトニトリル錯体、ホスフィン錯体及びヒドリド錯体などが挙げられる。パラジウムについてこれらの化

* (式中、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷はそれぞれ水素原子、又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1~8の低級アルキル基、又はシクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5~8のシクロアルキル基、又はベンジル基、フェニルエチル基等の炭素数7~8のアラルキル基を示す)

【0013】芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば(1)ヒドロキノン等のAが単結合であるもの、

(2) 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(一般名:ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン(一般名:水添ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(一般名:ビスフェノールF)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(一般名:ビスフェノールZ)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン等のAが上記(a)で表される基であるもの、(3)ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(一般名:ビスフェノールB)、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)スルホン等のAが-SO₂-基であるもの、(4)ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル等のAが-O-基であるもの、(5)ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等のAが-CO-基であるもの、(6)ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド等のAが-SO-基であるものが挙げられる。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物の中では、一般名:ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールZなどのビスフェノール類が好適に使用される。

【0014】本発明では、触媒として白金族金属元素及び第一遷移系列元素から選ばれる金属及び/又はその化合物を使用し、次の反応式に従って前記クロロ酸エステルと前記アルコールから対応するカーボネート(炭酸エステル)が生成する。

【化6】

化合物を例示すれば、(1)硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、リン酸パラジウム、塩化パラジウム、臭化パラジウム等のパラジウムの無機酸塩、(2)酢酸パラジウム、シュウ酸パラジウム、安息香酸パラジウム等のパラジウムの有機酸塩、(3)テトラアンミンパラジウムクロリド、テトラアンミンパラジウムブロミド、テトラアンミンパラジウムナイトレート等のパラジウムのテトラアンミン錯体、(4)パラジウムアセチルアセトナト錯体、及び(5)ジクロロビス(トリメチルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリエチルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム等の高原子価のパラジウムのホスフィン錯体や

(6) テトラキス(トリメチルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリエチルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム等の低原子価のパラジウムのホスフィン錯体が挙げられ、更には(7) テトラクロロパラジウム酸リチウム、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、テトラクロロパラジウム酸アンモニウム等のテトラクロロパラジウム酸塩が挙げられる。前記元素が金属の形態で 사용되는場合は、上記の化合物が水素等の還元剤で金属に還元された状態で使用されることが好ましい。

【0017】パラジウムの金属及び化合物の中では、前記のパラジウムの無機酸塩、有機酸塩、テトラアンミン錯体、アセチルアセトナト錯体、高原子価のホスフィン錯体及びテトラクロロパラジウム酸塩が水素等の還元剤により金属に還元されたものや前記の低原子価のホスフィン錯体が好ましいが、中でもテトラアンミン錯体、アセチルアセトナト錯体、高原子価のホスフィン錯体及びテトラクロロパラジウム酸塩が水素等の還元剤により金属に還元されたものが最も好ましい。

【0018】前記元素は、通常、少なくともその一種類以上が金属及び／又は化合物の形態でアルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ケイソウ土、ゼオライト、活性炭等の担体に担持されて触媒として使用される。この触媒は粉末、粒状もしくは成型体で使用されるが、そのサイズは特に限定されるものではなく、通常、粉末の場合は20~100 μm のもの、粒状の場合は4~200メッシュのもの、成型体の場合は長さ0.5~10mmのものが好適に使用される。反応系での触媒の存在形態は固定床又は流動床のいずれでも差し支えないが、通常は固定床である。

【0019】前記元素が金属の化合物の形態で担体に担持されている触媒を調製する方法は特別なものである必要はなく、通常実施される方法、例えば含浸法、混練法、沈着法、共沈法、蒸発乾固法、イオン交換法等により得られる触媒前駆体を乾燥・焼成する方法によって調製することができる。このとき、乾燥は空气中50~70℃で、焼成は空气中150~300℃で通常行われる。また、前記元素が金属(0価)の形態で担体に担持される場合は(但し、0価錯体を除く)、乾燥・焼成して得られた金属の化合物が担持された触媒を水素等の還元剤で通常300~600℃で還元することによって調製される。なお、前記元素がその金属及び／又は化合物として担体に担持される量は、担体に対して金属として通常0.01~20重量%、好ましくは0.05~5重量%である。

【0020】クロロギ酸エステルと有機ヒドロキシ化合物との反応は前記触媒の存在下に気相又は液相でバッチ式又は連続式で行われるが、工業的には気相連続式が有利である。気相連続反応の場合、前記触媒を充填した反応器に、通常、反応温度が0~200℃、好ましくは5

0~180℃、反応圧が0.1~100 kg/cm^2 (ゲージ圧)、好ましくは1~20 kg/cm^2 (ゲージ圧)の条件で、クロロギ酸エステル及び有機ヒドロキシ化合物を含有する原料ガスを500~5000 hr^{-1} 、好ましくは1000~4000 hr^{-1} の空間速度で供給することによって反応が行われる。このとき、原料ガス中のクロロギ酸エステルの濃度は通常0.1~100容量%、好ましくは0.5~50容量%で、クロロギ酸エステルに対する有機ヒドロキシ化合物の割合(モル比)($\text{ArOH}/\text{ClCOOR}^1$)は通常0.1~100、好ましくは0.5~50である。なお、必要に応じて原料ガスには窒素ガス等の不活性ガスを含有させることができ、気体又は単独の液体として供給できない有機ヒドロキシ化合物はアセトン、ジクロロメタン、四塩化炭素等の低沸点溶媒と混合されて供給される。

【0021】液相連続反応の場合、前記触媒を有機ヒドロキシ化合物及び／又は溶媒に懸濁させた反応器で気相反応と同様の条件で反応が行われる。また、反応器中に予め有機ヒドロキシ化合物及び必要であれば溶媒を入れ、これにクロロギ酸エステルを含有する原料ガスを供給するバッチ式の方法によっても反応を行うことができる。溶媒としては、ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の非ハロゲン系芳香族炭化水素及びアセトン等の反応に不活性な溶媒が使用される。

【0022】以上のように反応を行って生成したカーボネート(炭酸エステル)は蒸留等により容易に分離精製される。副生物の塩化水素は排ガスから特に分離することなく原料のクロロギ酸エステルの製造に使用することができる。なお、原料のクロロギ酸アルキルエステルは、例えば特開平6-306017号公報記載の方法により塩化水素、一酸化炭素及び亜硝酸エステルとの反応によって製造することもできる。

【0023】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例1

内径10mmの硬質ガラス製気相反応管(外部ジャケット付き)に1重量%の0価パラジウムがアルミナに担持された触媒($\text{Pd}-\text{Al}_2\text{O}_3$)1.0mlを充填した後、この反応管を垂直に固定し外部ジャケットに熱媒を循環させて触媒層内の温度が130℃になるように加熱制御した。次いで、クロロギ酸メチル18容量%及び窒素ガス82容量%からなる混合ガスを供給すると共に、フェノール10重量%及びアセトン90重量%からなる混合溶液をメタリングポンプで供給して、常圧下、130℃で反応を行った。なお、フェノール供給量は5.0 g/hr で、該混合ガス及び混合溶液から成る原料ガスの空間速度は1000 hr^{-1} であった。反応管から導

出されるガスは氷冷アセトンを通して反応生成物等を捕集した。得られた捕集液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、メチルフェニルカーボネートが2.76 g/hrで生成していた。フェノール基準の転化率は35モル%、選択率は99モル%であった。なお、上記触媒は、テトラアンミンパラジウム(II)クロリドを含浸法でパラジウム金属としてアルミナに1重量%担持させて、空气中、乾燥(70℃)及び焼成(200℃)を行った後、水素ガス中300℃で還元して調製した。

【0024】比較例1

実施例1において、アルミナに0価パラジウムを担持しなかった(即ち、アルミナのみを充填した)ほかは、実施例1と同様に反応と分析を行った。その結果、メチルフェニルカーボネートが0.3 g/hrで生成していて、フェノール基準の転化率は4モル%、選択率は99モル%であった。

【0025】実施例2

実施例1において反応温度を180℃に変えたほかは、実施例1と同様に反応と分析を行った。その結果、メチルフェニルカーボネートが3.0 g/hrで生成してい

【0026】実施例3

実施例1において、フェノール及びアセトンの混合溶液を2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(一般名:ビスフェノールA)10重量%及びアセトン90重量%の混合溶液に代えてビスフェノールA供給量

6.0 g/hrで供給したほかは、実施例1と同様に反応と分析を行った。その結果、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンビス(メチルカーボネート)が0.6 g/hrで生成していて、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン基準の転化率は10モル%、選択率は85モル%であった。

【0027】

【発明の効果】本発明により、クロロギ酸エステルと有機ヒドロキシ化合物から、少量の触媒の存在下、塩化ナトリウムのような循環・再利用できない塩を生成することなく、カーボネート(炭酸エステル)を高転化率及び高選択率で製造することができる。即ち、本発明では、塩素を原料のクロロギ酸エステルの製造に再利用できる塩化水素の形態で回収することができるため、この回収された塩化水素を例えば一酸化炭素及び亜硝酸エステルと反応させてクロロギ酸エステルに変換(再生)することにより、従来のように塩化ナトリウムとして塩素を損失することもなく、塩素の原単位を著しく向上させてカーボネート(炭酸エステル)を製造することができる。また、従来のように水酸化ナトリウム等の塩基を化学量論量使用することもなく、触媒の分離が容易でその再使用も可能であるため、少量の触媒を使用する工業的に優れたカーボネート(炭酸エステル)の製造プロセスを提供することができる。本発明は、上記のような問題を生ずることなく、芳香族ポリカーボネートの原料として有用なアリールカーボネートを容易に製造することができるため、特に有用である。